

Polymer electrolytes and process for their production

Patent Number: US6096856

Publication date: 2000-08-01

Inventor(s): WITTELER HELMUT (DE); HELMER-METZMANN FREDDY (DE); SCHLEICHER ANDREAS (DE); SCHNELLER ARNOLD (DE)

Applicant(s):: HOECHST RES & TECH GMBH & CO

Requested Patent: WO9705191

Application Number: US19980983626 19980624

Priority Number (s): DE19951027435 19950727; DE19951048425 19951222; WO1996EP03118 19960716

IPC Classification: C08G75/04 ; C08F6/10 ; C08J3/14

EC Classification: C08G75/02B16D, H01M8/02E2, H01M8/10E2

Equivalents: CA2227835, EP0840760 (WO9705191), B1, ES2139376T, JP11510198T, TW438839

Abstract

PCT No. PCT/EP96/03118 Sec. 371 Date Jun. 24, 1998 Sec. 102(e) Date Jun. 24, 1998 PCT Filed Jul. 16, 1996 PCT Pub. No. WO97/05191 PCT Pub. Date Feb. 13, 1997The invention relates to a process for the chlorosulfonation of polyarylene sulfide in which the polyarylene sulfide is completely dissolved in chlorosulfonic acid at a temperature of -10 to +20 C., then agitated at reaction temperatures in the +5 to +20 C. range for a reaction time of 180 min at the most, possibly with the addition of oleum or acetic anhydride and the precipitated in an aqueous medium. The polyarylene sulfide is preferably poly-p-phenylene sulfide. The invention also relates to chlorosulfonated polyarylene sulfide produced by this process, which dissolves in a quantity of 10 to 50 wt % in N-methyl pyrrolidone and has a mean molecular weight Mw of >50,000 g/mol. Finally, the invention also relates to the use of chlorosulfonated polyarylene sulfide for the production of molding, foils, fibres or diaphragms with a proton conductivity in the 2 to 200 mS/cm range.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-510198

(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 G 75/02
 B 01 D 71/66
 C 08 J 5/18
 C 08 L 81/02
 C 09 D 181/02

識別記号
 CEZ

F I
 C 08 G 75/02
 B 01 D 71/66
 C 08 J 5/18
 C 08 L 81/02
 C 09 D 181/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-507173
 (86) (22)出願日 平成8年(1996)7月16日
 (85)翻訳文提出日 平成10年(1998)1月27日
 (86)国際出願番号 PCT/EP96/03118
 (87)国際公開番号 WO97/05191
 (87)国際公開日 平成9年(1997)2月13日
 (31)優先権主張番号 19527435.0
 (32)優先日 1995年7月27日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31)優先権主張番号 19548425.8
 (32)優先日 1995年12月22日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー
 ドイツ連邦共和国デー-65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)
 (72)発明者 ヘルマー-メツツマン, フレディ
 ドイツ連邦共和国デー-55270 エッセンハイム, シュタデッカー・ヴェーク 5
 (72)発明者 シュライヒャー, アンドレアス
 ドイツ連邦共和国デー-65614 ベゼリッヒ, ツーア・アオスズイッヒト 41
 (74)代理人 弁理士 杜本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子電解質とその調製法

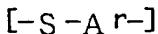
(57)【要約】

本発明は、ポリアリーレンスルフィドを-10℃から+20℃の温度でクロロスルホン酸に完全に溶解し、ついで場合によっては発煙硫酸または無水酢酸を加えて+5℃から+20℃の範囲の反応温度で、せいぜい180分の反応時間の間攪拌した後、水性媒質中に沈殿させるポリアリーレンスルフィドのクロロスルホン化法に関する。ポリアリーレンスルフィドはポリパラフェニレンスルフィドが好ましい。本発明は、この方法で製造される、N-メチルピロリドン中に10から50重量%の量で溶解し、50,000g/mol以上の平均分子量M_nを有するクロロスルホン化ポリアリーレンスルフィドにも関する。最後に、本発明は、成形品、箔、繊維または2から200mS/cmの範囲のプロトン伝導率を有する隔膜を製造するためのクロロスルホン化ポリアリーレンスルフィドの使用にも関する。

【特許請求の範囲】

1. 極性非プロトン性溶媒に可溶なポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

2. 該主鎖が下記形状



(式中、A^rは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントリレンまたは別の二価の芳香族単位)の繰り返し単位から主として形成される請求項1記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

3. A^rが1, 4-フェニレンである請求項2記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

4. その平均分子量M_wが2000から200, 000 g/molの範囲、好ましくは20, 000 g/mol以上の範囲にある請求項1ないし3のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

5. 繰り返し単位の総量を基準にして0.1から100mol%、好ましくは2から40mol%の量のスルホン酸基またはスルホン酸クロリド基を有し、かつ繰り返し単位の総量を基準にして0から40mol%、好ましくは5から25mol%の量の塩素原子を有する請求項1ないし4のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

6. 該芳香族単位間の該スルフィド橋が、繰り返し単位の総量を基準にして0から100mol%、好ましくは20から80mol%程度までスルホキシドまたはスルホンに酸化されている請求項1ないし5のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

7. N-メチルピロリドン中に5重量%を上回る量で溶解する請求項1ないし6のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

8. 請求項1ないし7のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドー

スルホン酸の流体中の溶液または分散液。

9. 請求項1ないし8のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の調製法において、該ポリーレンスルフィドをクロロスルホン酸中ま

たはクロロスルホン酸と発煙硫酸もしくは無水酢酸との混合物中に完全に溶解し、ついで、適切ならば発煙硫酸または無水酢酸を添加し、さらに水性媒質中に該生成物を沈殿させることを含む方法。

10. 該ポリアリーレンスルフィドとしてポリ [1, 4-フェニレンスルフィド] を使用する請求項9記載の方法。

11. クロロスルホン酸中またはクロロスルホン酸と発煙硫酸もしくは無水酢酸との混合物中の該溶液の調製を-10℃から+20℃の範囲の温度で行い、該引き続く次の反応を+5℃から+20℃の範囲の温度で行う請求項9または10記載の方法。

12. クロロスルホン酸の重量を基準にして、5から15重量%の量の該ポリアリーレンスルフィドをクロロスルホン酸に溶解し、かつ適切ならば10から20重量%の量の発煙硫酸を添加する請求項9ないし11のいずれか1つの項記載の方法。

13. クロロスルホン酸の重量を基準にして1から30重量%の量の無水酢酸を使用する請求項9ないし11のいずれか1つの項記載の方法。

14. コーティング、成形品、フィルム、膜または繊維を製造するための請求項1ないし8のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

15. 濾過、とくにミクロ (micro) 濾過、ナノ (nano) 濾過および限外濾過用の膜を製造するための請求項1ないし7のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

16. プロトン、とくに2から200mS/cmの範囲のプロトン伝導率を有するプロトンを導通させる膜を製造するための請求項1ないし7のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

17. コンデンサーおよび電気化学セル、とくに燃料電池およびセルにおける請求項13ないし15のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

【発明の詳細な説明】

高分子電解質とその調製法

本発明は極性非プロトン性溶媒中に良好な溶解度を有するポリアリーレンスルフィドースルホン酸類の化合物、その使用、および前記ポリアリーレンスルフィドースルホン酸の調製法に関する。

ポリアリーレンスルフィド、とくにポリパラフェニレンスルフィドは、化学的および熱的作用に対する著しい抵抗性を特徴とするポリマーとして知られている。しかし、このポリマーを水性媒質中の用途に使用できるようにするために親水性を高めるのが適切である。スルホン化反応によってこの目的を達成する方法がU S - A - 4, 110, 265に記載されている。この方法では、ポリフェニレンスルフィドを発煙硫酸と反応させてスルホン化生成物を得、これをカチオン交換体物質として使用する。とは云ってもこの物質は完全に不溶性で、さらに不融性の架橋ポリマーでもあると記載されており、したがってこの物質をさらに加工するのは極めて困難である。U S - A - 4, 199, 321は、H₂S O₄、S O₃および発煙硫酸を用いるスルホン化によるP P S 繊維の可染性の改良法を述べている。しかし、ここに記載されている繊維は、その表面だけしかスルホン化されない。

本発明は、通常のポリアリーレンスルフィドから出発して、それから変性によって極性非プロトン性溶媒に可溶で、かつ、たとえば容易にさらにフィルムに加工できるポリマーを調製する可能性をもたらすという目的に基づくものであった。別の目的は、通常のポリアリーレンスルフィドから出発する極性非プロトン性溶媒に可溶なカチオン交換体の調製法を含む。

この目的はポリアリーレンスルフィドースルホン酸によって達成され、その特有の特徴は極性非プロトン性溶媒に可溶であるという点に認めることができる。

名を挙げができる極性非プロトン性溶媒の例はN-メチルピロリドン(N M P)、ジメチルアセトアミド(D M A C)、ジメチルスルホキシド(D M S O)またはジメチルホルムアミド(D M F)である。

本発明に関連して適切なポリアリーレンスルフィドは一般に主鎖が下記形状

[- S - A r -]

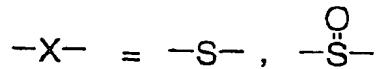
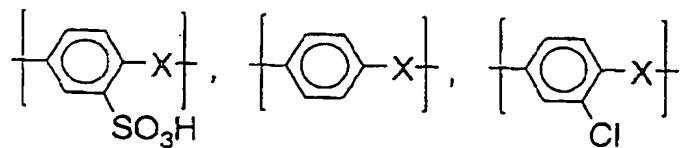
の繰り返し単位から形成されるポリマーである。

式中A_rは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントリレンまたは別の二価の芳香族基である。適切なポリアリレンスルフィドの平均分子量M_wは好ましくは2000から200, 000 g/molの範囲にある。平均分子量M_wが50, 000 g/molを上回り、芳香族単位がもっぱら1, 4-フェニレンである (¹H-NMR分光分析法により検知できる) ポリパラフェニレンスルフィドが本発明に関連してとくに好ましく用いられる。さらに僅かな程度架橋しているが、それにもかかわらず可融かつ可溶であるようなポリ [1, 4-フェニレンスルフィド] が使用される。とく

に好ましいポリアリーレンスルフィドが®Fortron (Fortron Industries) や®Ryton (Phillips Petroleum) という商品名で市場に知られるようになった。

本発明に関連するポリアリーレンスルフィドースルホン酸は、繰り返し単位の総量を基準にして0.1から100 mol %、好ましくは2から40 mol %程度にスルホン化されている、すなわち芳香族単位がスルホン酸基 (-SO₃H) を有するポリマーを意味するものと理解すべきである。さらに、芳香族単位は繰り返し単位の総量を基準にして0から40 mol %、好ましくは5から25 mol %程度まで塩素化させることができ、また芳香族単位間のスルフィド架橋は同様に繰り返し単位の総量を基準にして0から100 mol %程度までスルホキシドに酸化させることができる。

次ぎの構造式は前記のポリアリーレンスルフィドースルホン酸が含有することができる繰り返し単位の例を示す。



本発明によるポリアリーレンスルフィドースルホン酸はN-メチルピロリドン中に5重量%を上回る量で溶解し、その溶解したポリアリーレンスルフィドースルホン酸は2000から200,000 g/mol、好ましくは20,000以上100,000 g/molまでの平均分子量を有する。

本発明によるポリアリーレンスルフィドースルホン酸の調製法はポリアリーレンスルフィドのクロロスルホン化と定義することができる。この方法では、ポリアリーレンスルフィドをまず-10℃から+20℃の範囲の温度において5から15重量%程度までクロロスルホン酸に完全に溶解し、ついで、適切ならば発煙硫酸または無水酢酸を加えて、5℃から20℃の範囲の反応温度で溶液を攪拌し、つぎに水性媒質中に生成物を沈殿させる。本発明による別 の方法では、ポリアリーレンスルフィドをまず純粋なクロロスルホン酸ではなく直接クロロスルホン酸と発煙硫酸との混合物に完全に溶解させる。

本発明に関連するクロロスルホン化という用語は、芳香族単位の実際のスルホン化以外に、スルホキシドを生成させる芳香族単位間のスルフィド架橋の酸化が多少生じ、また同時に芳香族単位の塩素化もある程度起こる1ポット反応 (one-pot reaction) を意味すると理解すべきである。

発煙硫酸または無水酢酸の添加は、本発明によって可溶性ポリアリーレンスルフィドースルホン酸を得るために絶対に必要なことではないが、前記添加物によってクロロスルホン化反応を助長させる場合に、適切であれば、それに応じて反応時間を短くすることができよう。さらに、一定溶解度において、概して高度のスルホン化が達成される。添加する発煙硫酸または無水酢酸 (Ac₂O) の量はクロロスルホン酸の重量を基準にして通常10から200重量%の発煙硫酸また

は、同様にクロロスルホン酸の重量を基準にして5から30重量%の無水酢酸である。

別の加工工程では、クロロスルホン化物質を水中に懸濁させ、その懸濁液を煮沸して、ポリアリーレンスルフィドースルホン酸クロリドをポリアリーレンスルフィドースルホン酸に転化させる。これも下記のスルホン化ポリアリーレンスルフィドと呼ばれ、スルホン酸基のほかに芳香族単位およびスルホキシド架橋に結合された塩素原子を含有することができる。ポリアリーレンスルフィドースルホン酸から、流体、好ましくは極性非プロトン性溶媒ならびにこれら溶媒と水および脂肪族アルコールとの溶液中の溶液または分散液を調製することができる。

高度のスルホン化による水に可溶のポリマーは前記の方法によっても得られる。

スルホン化ポリアリーレンスルフィド中のスルフィド架橋およびスルホキシド架橋の酸化状態を、スルホキシド含量を100mol%に増大させるかまたはスルフィド架橋およびスルホキシド架橋を最高100mol%の量でスルホン基(—SO₂—)に転化せしるよう、適当な酸化剤、たとえばH₂O₂、O₃、HNO₃やN₂O₄の作用によって変えることができる。こうして得られた物質も、前記のように熱や薬品に対して極めて抵抗性があり、かつ極性非プロトン性溶媒に可溶である。

本発明による方法によって調製したスルホン化ポリアリーレンスルフィドとその酸化生成物は、その溶解度の結果として、さらにコーティング、成形品、フィルムや繊維に加工するのに極めて適している。しかし、とくに2から200mS/cm、好ましくは5から50mS/cmの範囲のプロトン伝導率により際立つて優れている膜をこれらのものからつくることができる。このような膜は、電解コンデンサーや電気化学セル、とくに燃料電池やセルに好適に用いられる。ここでいう電解コンデンサーは、とくに専門家がスーパーコンデンサー(supercapacitor)と呼ぶ構造物であり、この構造物は電極と電解質との間に電気絶縁層を有しない電解コンデンサーである。

下記実施例は専門家に本発明をさらに詳しく説明するためのものであるが、そ

れから導き出される具体的に記した実施態様に限定するためのものではない。実施例はすべてFortron Groupから[®]Fortron W300として得ることができるPPS類について行った。このものは平均分子量M_wが90,000 g/molの非分枝ポリ[1,4-フェニレンスルフィド]である。

実施例 1

表1に示した温度で攪拌しながら12gのPPSを220mlのクロロスルホン酸に溶解する。30分後溶液を表1に示す反応温度に加熱して、同様に示した反応時間の間攪拌する。2kgの水と600mlの30%濃度の硫酸との混合物中に注入して仕上げ(working up)を行う。ついで沈殿物を15時間水中で煮沸した後濾過して乾燥する。生成物の性状を表1に示す。

比較例 1

実施例1の場合と同様に12gのPPSを220mlのクロロスルホン酸に溶解する。溶解温度、溶解時間、反応温度および反応時間は表1で知ることができる。実施例1の場合と同様に行つた反応生成物の仕上げ後、表1に示す性状を有する高分子物質を得ることができた。

比較例 2

実施例1の場合と同様に15gのPPSを300mlのクロロスルホン酸に溶解する。溶解温度、溶解時間、反応温度および反応時間は表1から知ることができる。実施例1の場合と同様に仕上げた後、表1から性状を知ることができる生成物が得られた。

実施例 2

比較例2の場合と同様に15gのPPSを300mlのクロロスルホン酸に溶解する。溶解条件および反応条件を表1に示す。実施例1の場合と同様に反応生

成物を仕上げた後、性状を表1に示す淡黄色のポリマーが得られた。NMP溶液中のこのポリマーの固有粘度は1.5dL/gである。

表1

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
溶解温度	5°C	-25°C	5°C	5°C
溶解時間	30分	120分	30分	30分
反応温度	20°C	0°C	20°C	20°C
反応時間	150分	240分	60分	150分
追加反応温度	-	-	-	50°C
追加反応時間 ⁴⁾	-	-	-	60分
発煙硫酸(SO ₃ 9.8%) 添加量(ml)	-	-	30ml	-
Ac ₂ O添加量(ml)	-	-	-	-
SF ¹⁾	4	14	2	35
Cl ²⁾	5	10	4	32
S _{NMP} ³⁾	20	<3	>40	<3

- 1) SF : ① フェニレンスルフィド繰返し単位100個当たりさらに導入した
硫黄原子数 (元素分析による)
- 2) Cl : ② フェニレンスルフィド繰返し単位100個当たり導入した
塩素原子数 (元素分析による)
- 3) S_{NMP} : ③ N-メチルピロリドン中の溶解度 (重量%)
- 4) ④ 発煙硫酸またはAc₂O添加後の追加反応時間

実施例3

10gのPPSを300mlのクロロスルホン酸に溶解する。溶解条件および反応条件を表2に示す。反応生成物の仕上げ後、表2に性状を示す褐色のポリマーが得られた。

実施例4

実施例2によって得たポリマーを加熱しながら40重量%程度までN-メチルピロリドンに溶解する。20°Cにおいてさえも液体でありかつ透明である溶液をドクターブレードで厚さ100μmのフィルムに広げ、そのフィルムを熱風循環

オープン内で100℃の温度において乾燥した。このように形成された透明でたわみやすいフィルムについて次ぎのような測定を行った。

a) ISO 527による引張応力／伸び試験

破断点伸び=4%

b) DIN 53455に従うヤング率による弾性率の測定=6GPa

c) 高角度X線散乱法 (CuK_α-放射、Ni-露光、2θ=3°ないし58°)による結晶構造-X線に対して無定形

実施例5

表2に示す温度において搅拌しながら15gのPPSを300mlのクロロスルホン酸に溶解する。15分後、溶液を表2に示す反応温度に加熱して同様に示す反応時間の間搅拌する。表2に示すように発煙硫酸を加えてさらに反応を行わせた後、実施例1に示したように反応生成物を仕上げて淡黄色の生成物を得る。この生成物の性状を表2に示す。

実施例5で得た生成物の溶液の酸／塩基滴定の結果、イオン交換容量が0.93mmol/gであることがわかった。ゲル浸透クロマトグラフィーにより平均分子量を測定した結果は70,000g/molであった。

イオン交換容量(IEC)は、生成物150mgをDMSO100mlに溶解し、その溶液をNaOH溶液(H₂O/DMSO(DMSO50容量%))中0.025N)で滴定して求める。当量点はフェノールフタレインの色の変化または伝導度測定により求める。

交流伝導率は、厚さが60ないし100μmで、0.5%濃度の硫酸を介して

市販の伝導度計と接触させた膜について測定する。前処理として膜を一日間水中に置いた。交流伝導率は20℃、周波数1000Hzにおいて測定した。

実施例6

実施例5の場合と同様に15gのPPSを300mlのクロロスルホン酸に溶解した。その他の条件は表2に示し、また実施例1の場合と同様に仕上げを行つて淡黄色の生成物を得、その性状を表2に示す。実施例6で得た生成物の溶液の酸／塩基滴定の結果イオン交換容量は3.2mmol/gであった。このポリマ

ーはX線に対して無定形である。

実施例7

実施例5の場合と同様に表2に示す温度で攪拌しながら5gのPPSを100mLのクロロスルホン酸に溶解する。その他の反応条件は表2から知ることができる。実施例1の場合と同様に仕上げた後、淡黄色の生成物を得、その性状を表2に示す。実施例5および6の場合と同様にイオン交換容量を測定した結果、2.98mmol/gという値が得られた。このポリマーはX線に対して無定形である。

【表2】

	実施例3	実施例5	実施例6	実施例7
溶解温度	5°C	5°C	5°C	20°C
溶解時間	30分	15分	60分	20分
反応温度	5°C	20°C	20°C	20°C
反応時間		30分	—	—
Ac ₂ O添加量(mL)	100	—	—	—
発煙硫酸(SO ₃ 15%)添加量(mL)	—	100	100	33
追加反応時間 ⁴⁾	345分	120分	300分	145分
I E C ¹⁾	2.75	3.2	2.98	0.93
C I ²⁾	>30	3	7	14
S _{NMP} ³⁾	10	>20	>20	>50
伝導率(mS/cm) ⁵⁾	—	2.8	50	25

1) I E C : ① イオン交換体容量 (mmol/g)

2) C I : ② フェニレンスルフィド繰返し単位100個当たり導入した塩素原子数 (元素分析による)

3) S_{NMP} : ③ N-メチルピロリドン中の溶解度 (重量%)

④ 発煙硫酸またはAc₂O添加後の追加反応時間

⑤ 実施例5に記載した測定法

すべての実施例について反応生成物のE S C A分光分析を行った。このことか

ら、前記物質すべてについてスルフィド架橋は20%から80%程度にスルホキシドに酸化されると判断することができる。

実施例8

実施例6で得た反応生成物中のスルフィド架橋対スルホキシド架橋のモル比はESCA分光分析法によれば73:27である。この反応生成物を30%H₂O₂と冰酢酸との混合物（混合容量比1:1）200ml中に懸濁させ、懸濁液を30分間煮沸して濾過し、生成物を乾燥する。その後、スルフィド架橋対スルホキシド架橋のモル比は15:85となる。反応生成物は20重量%を上回る程度までNMPに可溶である。

実施例9

実施例6で得た反応生成物を、1m³当たりO₃20gのオゾン流中で15分間ガス処理する。その後スルフィド架橋および22mol%のスルホキシド架橋をESCAによって検知することができない。ESCAによれば残りはスルホン架橋である。反応生成物は10重量%を上回る程度までNMPに可溶である。

前記諸実施例における反応の化学的収率は90%を上回った。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年8月3日

【補正内容】

請求の範囲

1. 5℃の溶解温度において、N-メチルピロリドン中に5重量%を上回る量で溶解するポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

2. 主鎖が下記形状

[$-S-A_r-$]

(式中、 A_r は1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントリレンまたは別の二価の芳香族単位)の繰り返し単位から主として形成されるポリアリーレンスルフィドから得られる請求項1記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

3. A_r が1, 4-フェニレンである請求項2記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

4. その平均分子量 M_w が2000から200, 000 g/molの範囲、好ましくは20, 000 g/mol以上の範囲にある請求項1ないし3のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

5. 繰り返し単位に総量を基準にして0.1から100mol%、好ましくは2から40mol%の量のスルホン酸基またはスルホン酸クロリド基を有し、かつ繰り返し単位の総量を基準にして0から40mol%、好ましくは5から25mol%の量の塩素原子を有する請求項1ないし4のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

6. 該芳香族単位間の該スルフィド架橋が、繰り返し単位の総量を基準にして0から100mol%、好ましくは20から80mol%程度までスルホキシドまたはスルホンに酸化されている請求項1ないし5のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸。

7. 請求項1ないし6のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の流体中の溶液または分散液。

8. 請求項1ないし7のいずれか1つの項記載のポリアリーレンスルフィド

スルホン酸の調製法において、該ポリアリーレンスルフィドをクロロスルホン酸中またはクロロスルホン酸と発煙硫酸もしくは無水酢酸との混合物中に完全に溶解し、ついで適切ならば発煙硫酸または無水酢酸を添加し、さらに水性媒質中に該生成物を沈殿させることを含む方法。

9. 該ポリアリーレンスルフィドとしてポリ [1, 4-フェニレンスルフィド] を使用する請求項 8 記載の方法。

10. クロロスルホン酸中またはクロロスルホン酸と発煙硫酸もしくは無水酢酸との混合物中の該溶液の調製を -10℃ から +20℃ の範囲の温度で行い、該引き続く次の反応を +5℃ から +20℃ の範囲の温度で行う請求項 8 または 9 記載の方法。

11. クロロスルホン酸の重量を基準にして、5 から 15 重量 % の量の該ポリアリーレンスルフィドをクロロスルホン酸に溶解し、かつ適切ならば 10 から 20 重量 % の量の発煙硫酸を添加する請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 つの項記載の方法。

12. クロロスルホン酸の重量を基準にして 1 から 30 重量 % の量の無水酢酸を使用する請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 つの項記載の方法。

13. コーティング、成形品、フィルム、膜または繊維を製造するための請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

14. 濾過、とくにミクロ (micro) 濾過、ナノ (nano) 濾過および限外濾過用の膜を製造するための請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

15. プロトン、とくに 2 から 200 mS/cm の範囲のプロトン伝導率を有するプロトンを導通させる膜を製造するための請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

16. コンデンサーおよび電気化学セル用、とくに燃料電池およびセル用の膜を製造するための請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 つの項記載のポリアリーレンスルフィドースルホン酸の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 96/03118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G75/02 H01M8/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 948 865 A (BRADY DONNIE G ET AL) 6 April 1975 see column 2, line 25 - line 68; claims 1-8 ---	
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, vol. 27, no. 9, 1 August 1989, pages 3043-3051, XP000128565 MONTONERI E: "THE PRODUCTS OF THE REACTION OF POLYPHENYLENE SULFIDE WITH SO ₃ AND SOCl ₂ " ---	
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
<input checked="" type="checkbox"/> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance <input checked="" type="checkbox"/> "E" earlier document but published on or after the international filing date <input checked="" type="checkbox"/> "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) <input checked="" type="checkbox"/> "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means <input checked="" type="checkbox"/> "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
<input checked="" type="checkbox"/> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention <input checked="" type="checkbox"/> "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone <input checked="" type="checkbox"/> "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art <input checked="" type="checkbox"/> "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
5 November 1996	14.11.96	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentzaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stienon, P	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/03118

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, vol. 5, no. 6, 1 June 1994, pages 309-312, XP000450995 SONG H Y ET AL: "THERMOSTABLE POLY(P-PHENYLENE SULFIDE SULFONIC ACID) AS ION EXCHANGERS" -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 96/03118	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3948855	06-04-76	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
D 0 1 F	6/76	D 0 1 F	6/76
H 0 1 B	1/12	H 0 1 B	1/12
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, J
P, KR, SG, US

(72)発明者 シュネラー, アルノルト
ドイツ連邦共和国デー-64409 メッセル,
ベルリナー・シュトラーセ 37

(72)発明者 ヴィッテラー, ヘルムート
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー